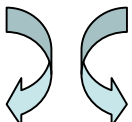


# Benjamin-Kharkats 静電連続体モデル[1]による 液液界面の電子移動反応の解析

**Pros:** redox体が液液界面の任意の位置にある時の再配向エネルギー、電子移動速度定数を容易(simulationなしで)に求めることが可能。

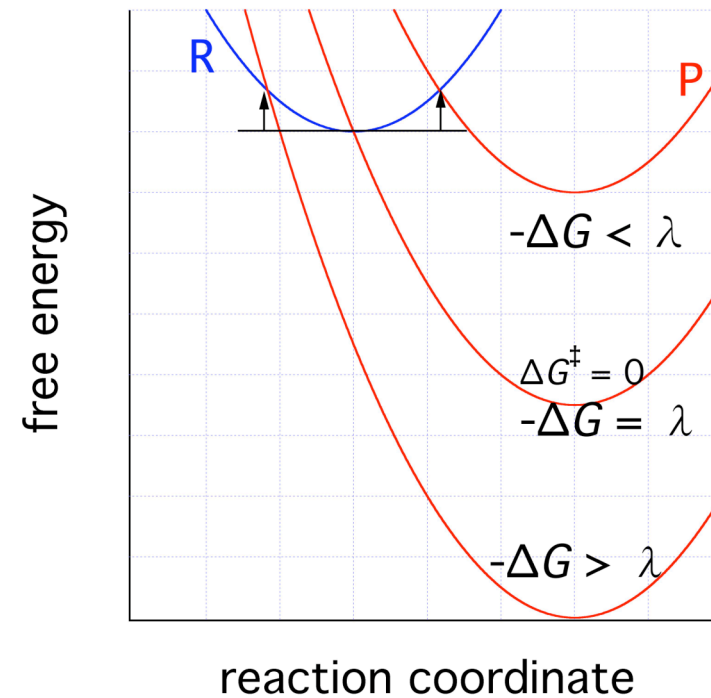
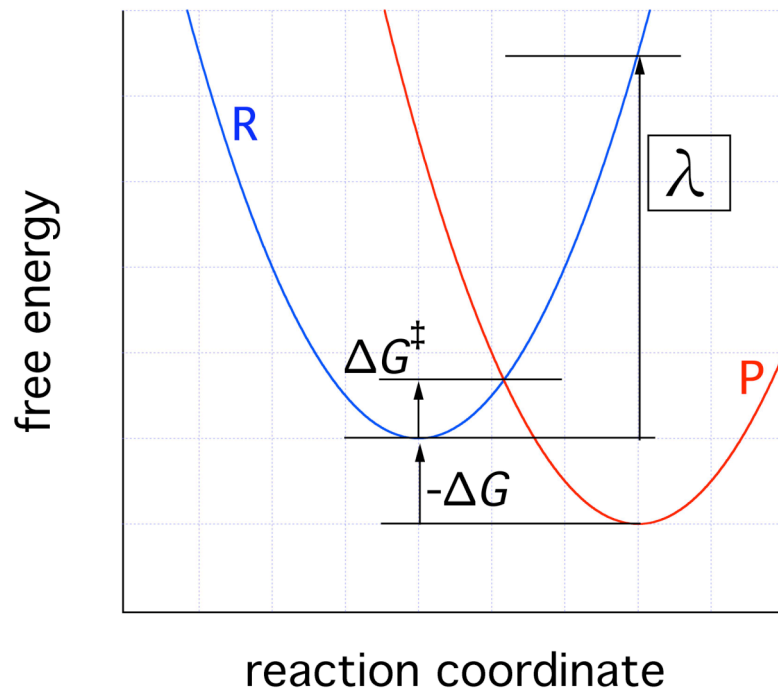
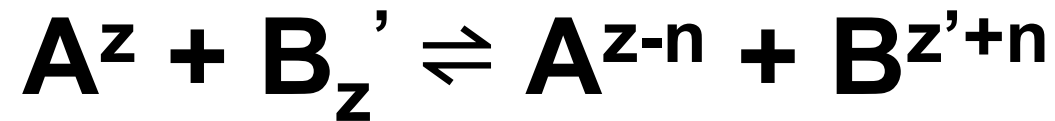
**Cons:** 溶媒に連続体を用いているため、通常の実験での

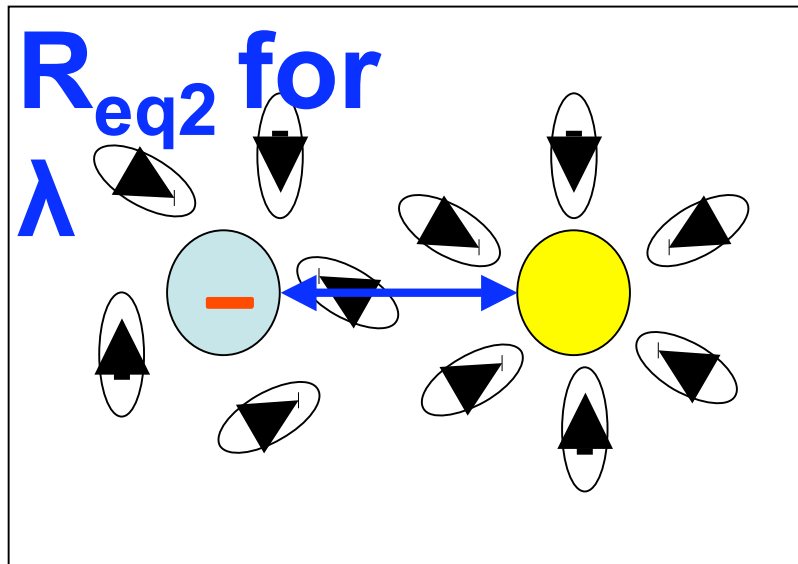
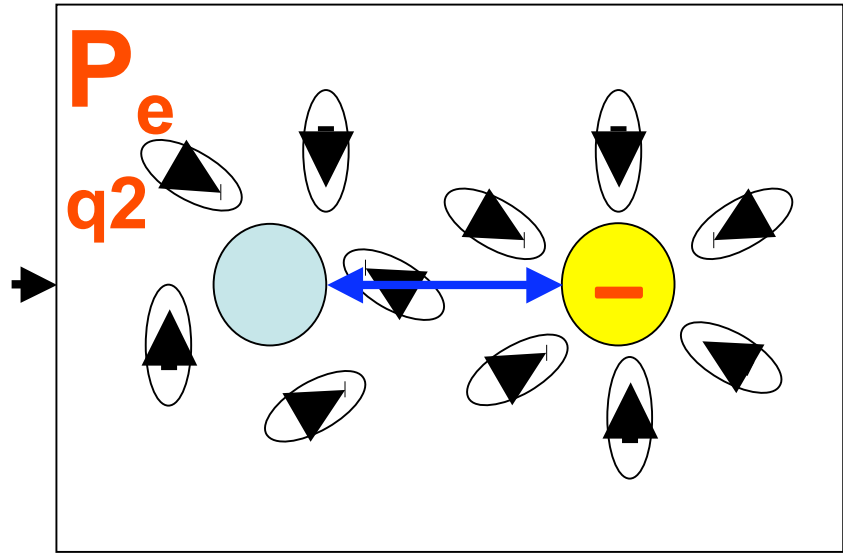
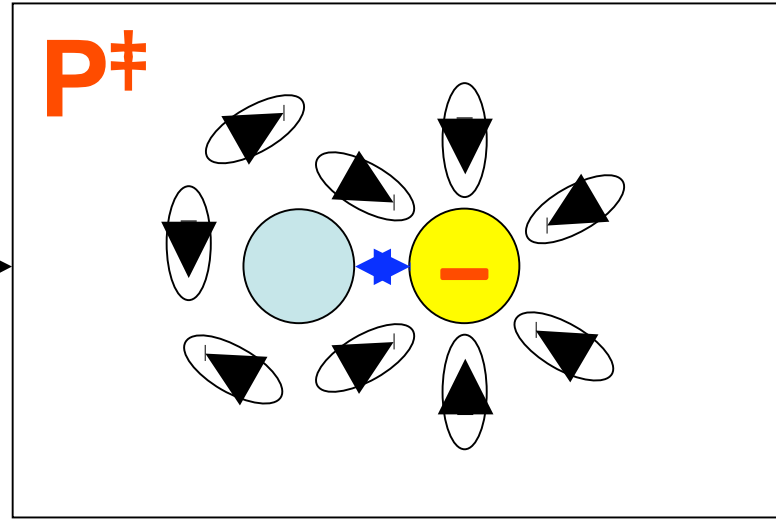
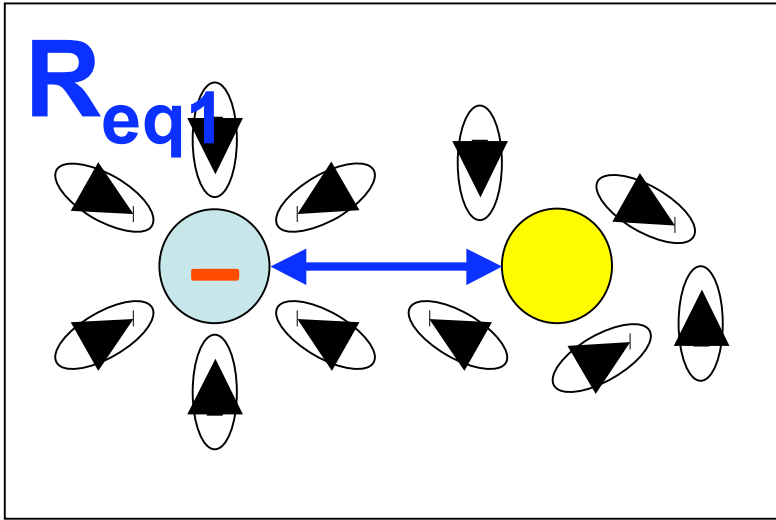
Redox1(O)  Redox2(W)の系が正しく記述できない。

液液界面での電子移動反応は最も基本的な界面化学反応のひとつである。実験的な困難さのため、界面での電子移動反応の情報だけを電気化学的な測定から抽出することは容易ではなかった。最近、走査型電気化学顕微鏡(SECM)や薄膜系を用いて油水界面での電子移動がほぼ正確に測定されるようになってきた。SECM測定では、(I)電位差を外部規制したFc in DCE | Fe(CN)<sub>6</sub> in W系において、通常電位窓範囲内ではButler-(Erdey-Grúnz)-Volmer式に従うことが明らかとなり[2,3]、(但し、電子移動が界面を挟んで起こるのかイオンが界面を移動してその後どちらかの相で反応するという問題は十分解決されてはいない[4]。)、(II)界面電位差が非常に大きい系ではMarcusの逆転領域も報告されている[5]。

理論の面では、連続誘電体モデルの範囲内でKharkats[6]による1次元モデル、Marcus[7]による配向角も取り入れたモデルがあるが、反応分子が両相にまたがることを仮定していた。Benjamin-Kharkatsは、反応分子の位置に制限をしない連続体3次元モデルを提唱した。本研究では、MD計算[8]による詳細な解析の前段階として、簡単に見積もることの可能なBenjamin-Kharkatsモデル[1]で種々のイオン配置についての再配置エネルギー(Reorganization Energy)  $\lambda$ を計算した。 $\lambda$ は2つのイオンのサイズ、両溶媒の静的誘電率・光学定数、イオン間距離、2つのイオンの中点の界面から距離 $z$ の関数として与えられる。右図に示すようにDCE|W界面での再配置エネルギーは、redox(イオンサイズは2 Åと3 Åでイオン間距離6 Åの場合)が水相( $z < 0$ )からDCE相( $z > 0$ )に移行するに従って単調に減少し、配向角にはほとんど依存しなかった。現在、両イオンを反応場まで運んでくる仕事項等を見積もって反応速度定数を求めることを試みている。連続誘電体モデルの最大の欠点は、疎水性(親油性)イオンを扱えないことであり、液液界面での親水性イオンと疎水性イオン間の電子移動を理論的に求め実験と比較するには分子シミュレーションが不可欠である。

# § The electron transfer in bulk solution





# 速度定数 $k_{ET}$ は

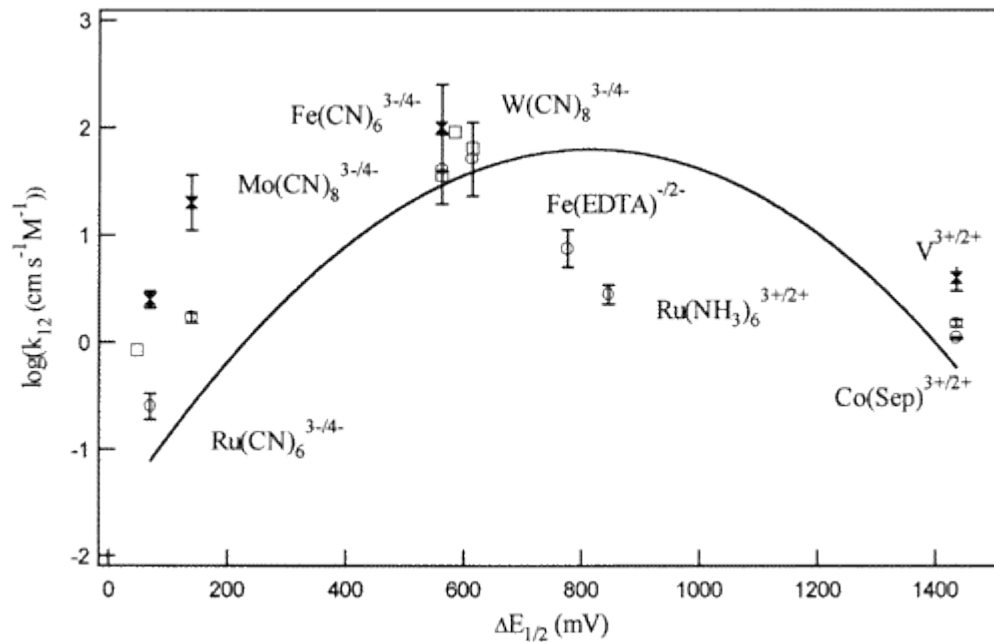
$$k_{ET} = \kappa \nu V_r e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}}$$

$$\Delta G^\ddagger = W_R + \frac{(\lambda + \Delta G + W_P - W_R)^2}{4\lambda}$$

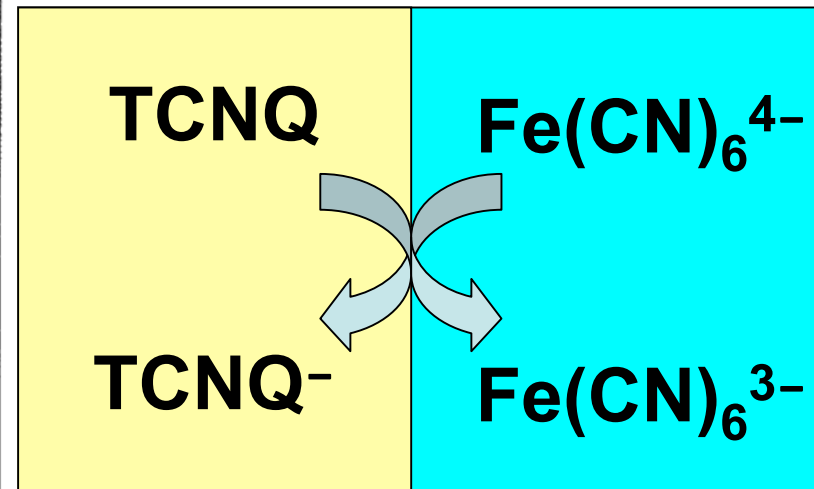
$$\lambda = \frac{(ne)^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \left( \frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_B} - \frac{1}{r_{AB}} \right)$$

ここで、 $\kappa$ は透過係数、 $\nu$ は単位時間当たり活性化障壁を越えようとトライする回数、 $W_R$ 、 $W_P$ は反応物、生成物を電子移動反応を起こす地点まで持ってくるのに必要な仕事、 $\lambda$ は上で定義した再配向 (reorganization) エネルギー、 $n$ は電子移動数、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $\epsilon_{op}$ 、 $\epsilon_s$ は光学誘電率、静的誘電率、 $r_A$ 、 $r_B$ は分子A,Bの半径である。

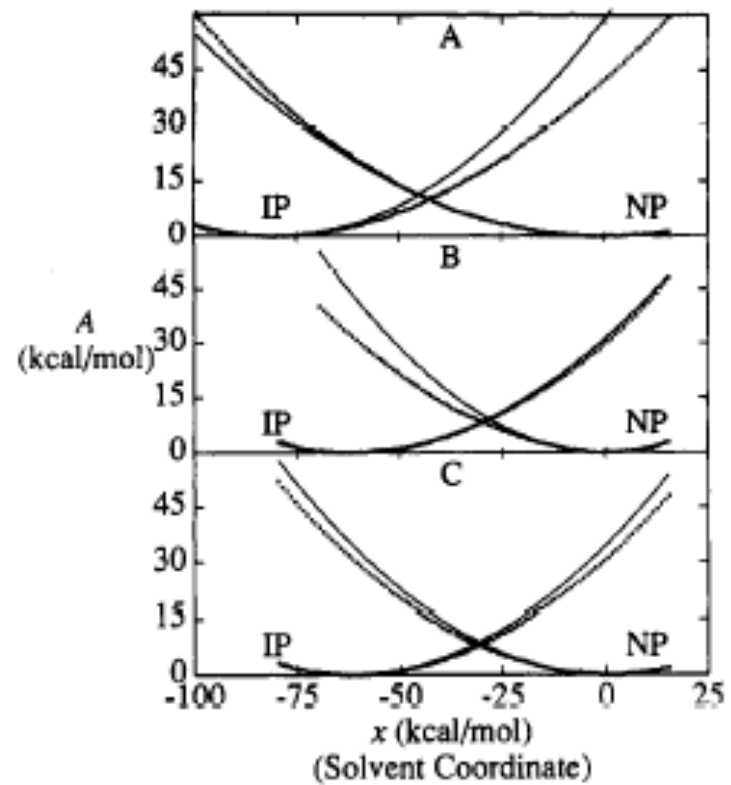
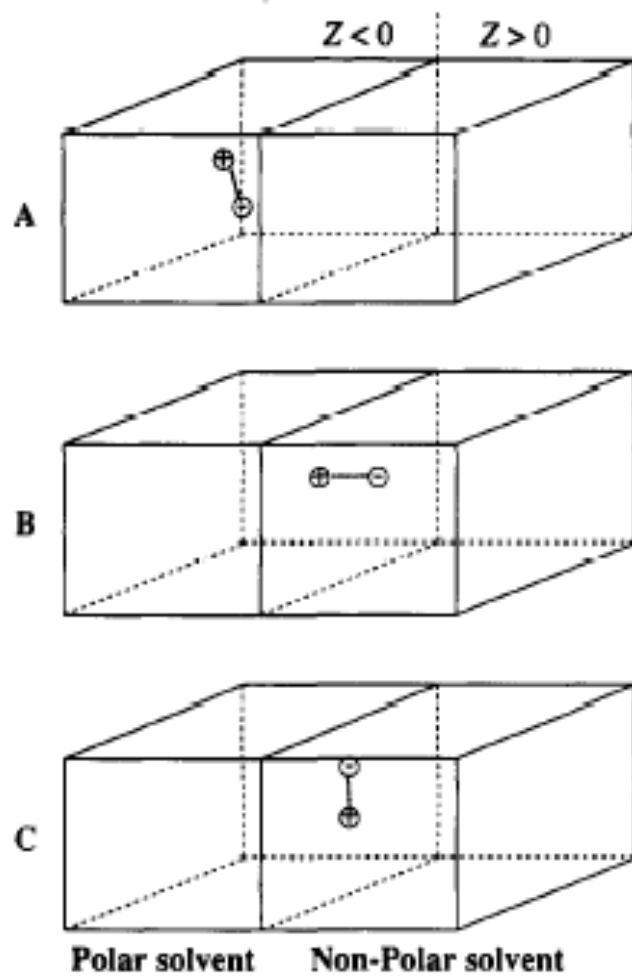
# §ET at L|L interface



Dependence of the bimolecular rate constant on driving force,  $E_{1/2}$ , at the BN/water (O), benzene/water (□), and DCE/water (filled x) interfaces for heterogeneous ET between SECM tip generated organic phase ZnPor<sup>+</sup> and aqueous redox species. The solid line gives the Marcus prediction. [5](2001 Bard Group)



Exp[SECM and MEMED]  
 ↔ good agreement with  
 Marcus Theory [9]  
 (2002 Unwin Group)  
 $k_f = k_b = 0.08 \text{ cm s}^{-1} \text{ M}^{-1}$



MD study of ET at L|L[8]  
 (1991 Benjamin)

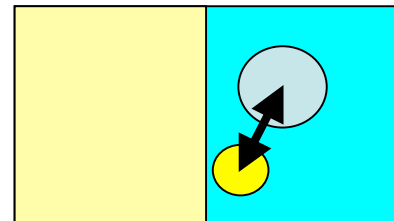
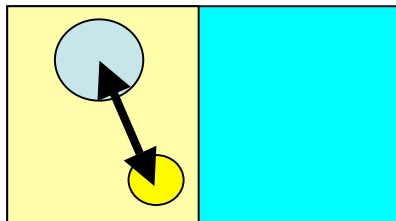
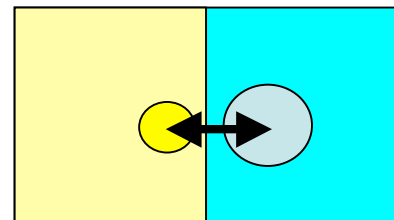
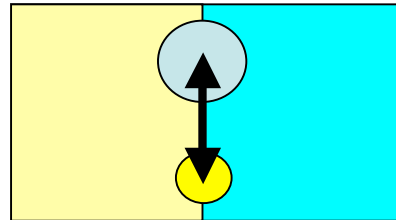
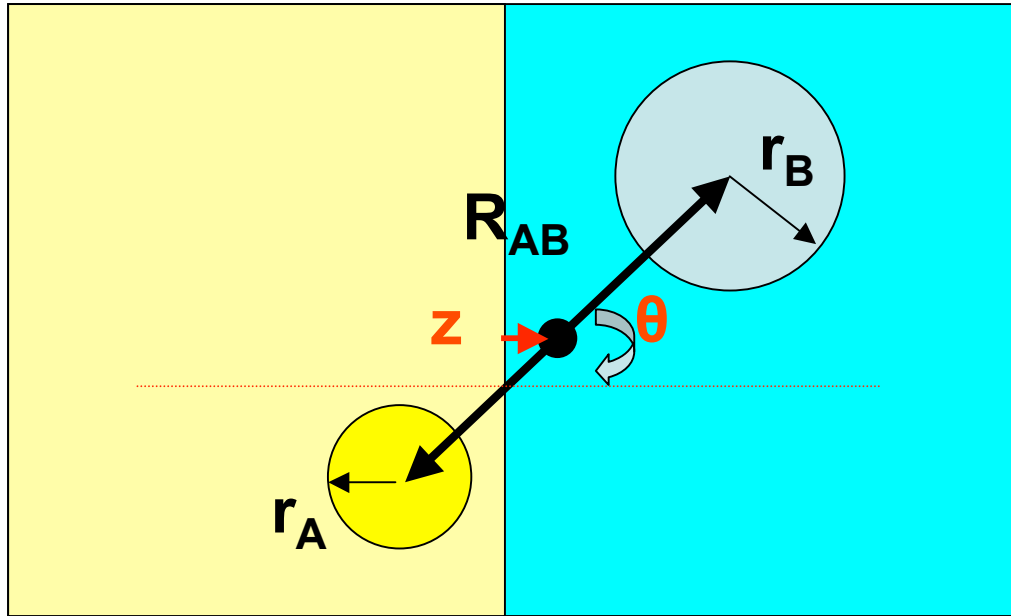
## § Benjamin-Kharkats model[1]

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{\epsilon_{\text{op}}}{2} \int d\mathbf{r} (\mathbf{E}_i - \mathbf{E}_f) \cdot (\mathbf{E}_i - \mathbf{E}_f) - \frac{\epsilon_s}{2} \int d\mathbf{r} (\mathbf{E}_i - \mathbf{E}_f) \cdot (\mathbf{E}_i - \mathbf{E}_f) \\ &= \frac{\epsilon_{\text{op}}}{2} \int d\mathbf{S} (\phi_i^o - \phi_f^o) \nabla (\phi_i^o - \phi_f^o) - \frac{\epsilon_s}{2} \int d\mathbf{S} (\phi_i^s - \phi_f^s) \nabla (\phi_i^s - \phi_f^s)\end{aligned}$$

*i* and *f* means the initial and final charge distribution.

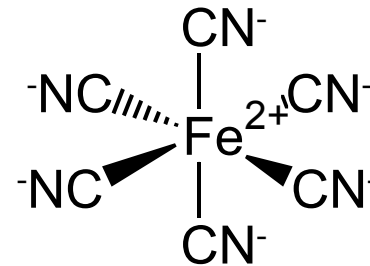
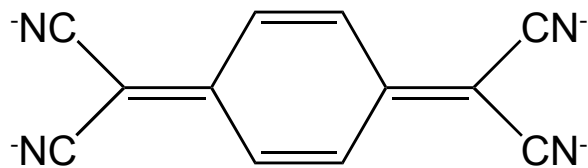
C source code is available from Benjamin group home page  
<http://www.chemistry.ucsc.edu/~benjamin/research/codes/reorg.html>

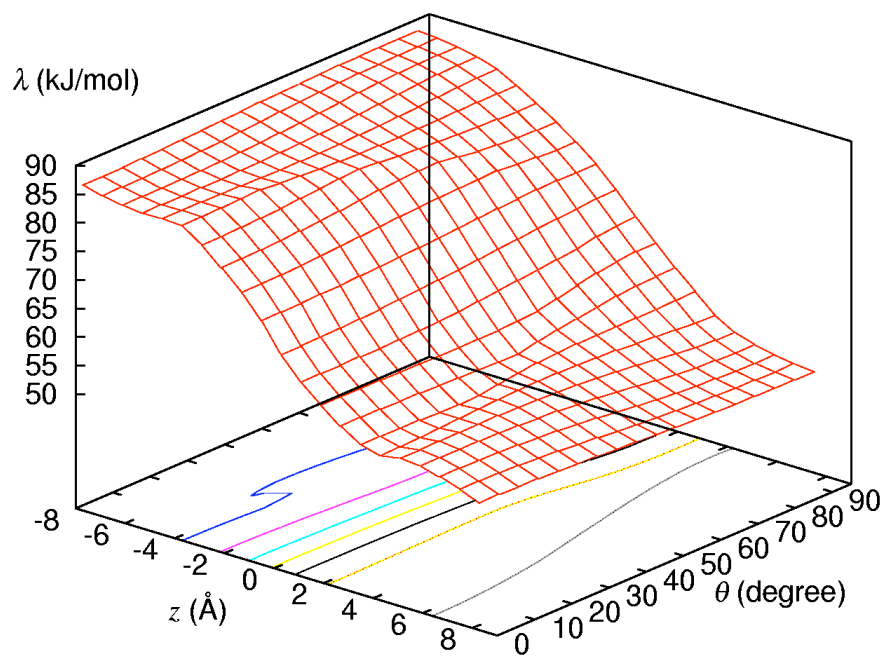




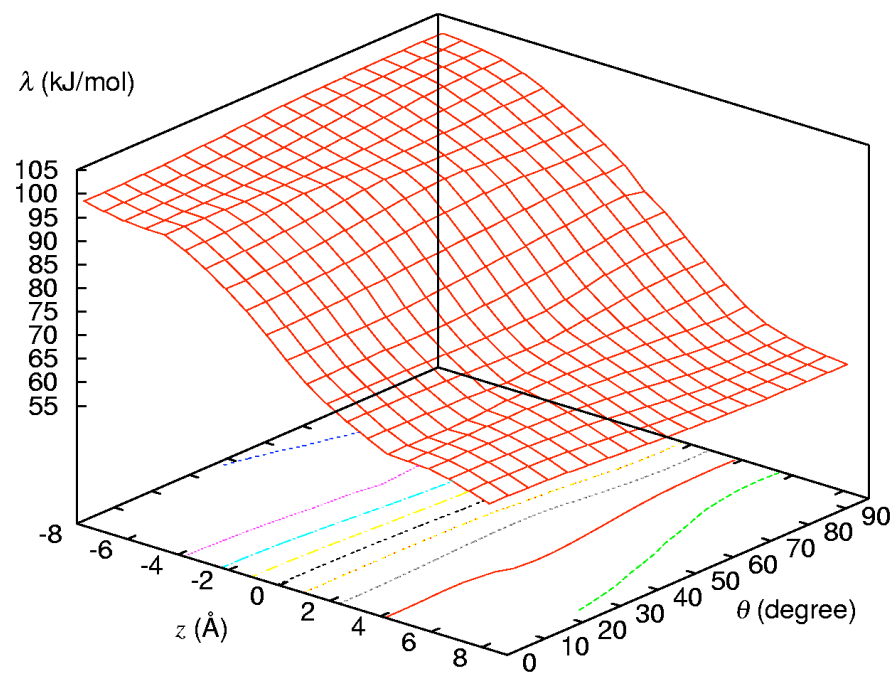
$r_A = 0.4 \text{ nm}, r_B = 0.4 \text{ nm},$   
**Water:**  $\epsilon_{s1} = 78, \epsilon_{op1} = 1.78$

**1,2-DCE:**  $\epsilon_{s2} = 10, \epsilon_{op2} = 2.5$

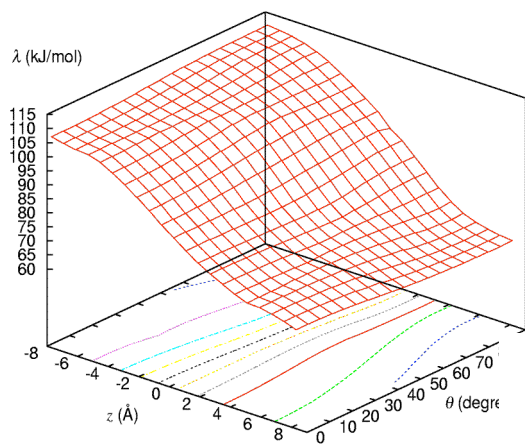




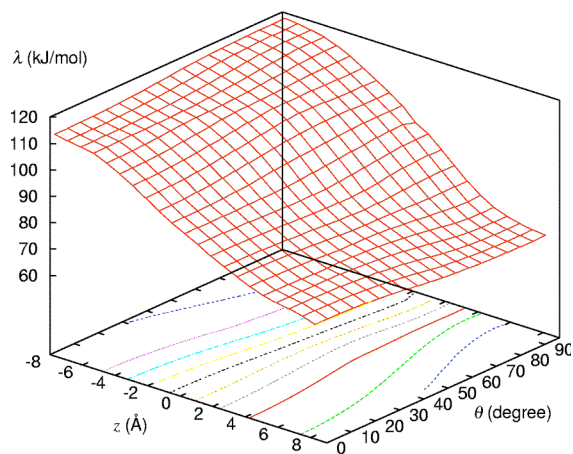
$$R_{AB} = 0.8 \text{ nm}$$



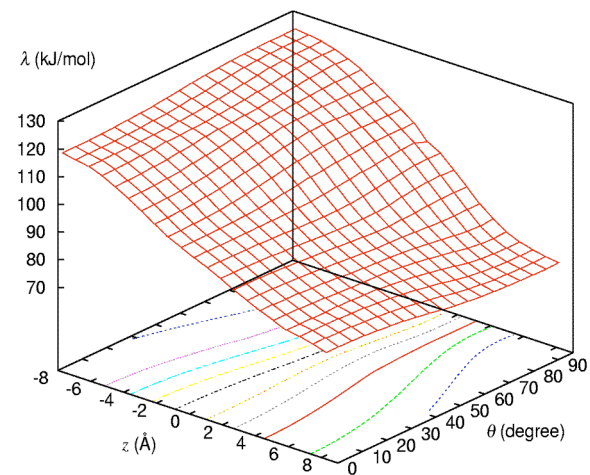
$$R_{AB} = 0.9 \text{ nm}$$



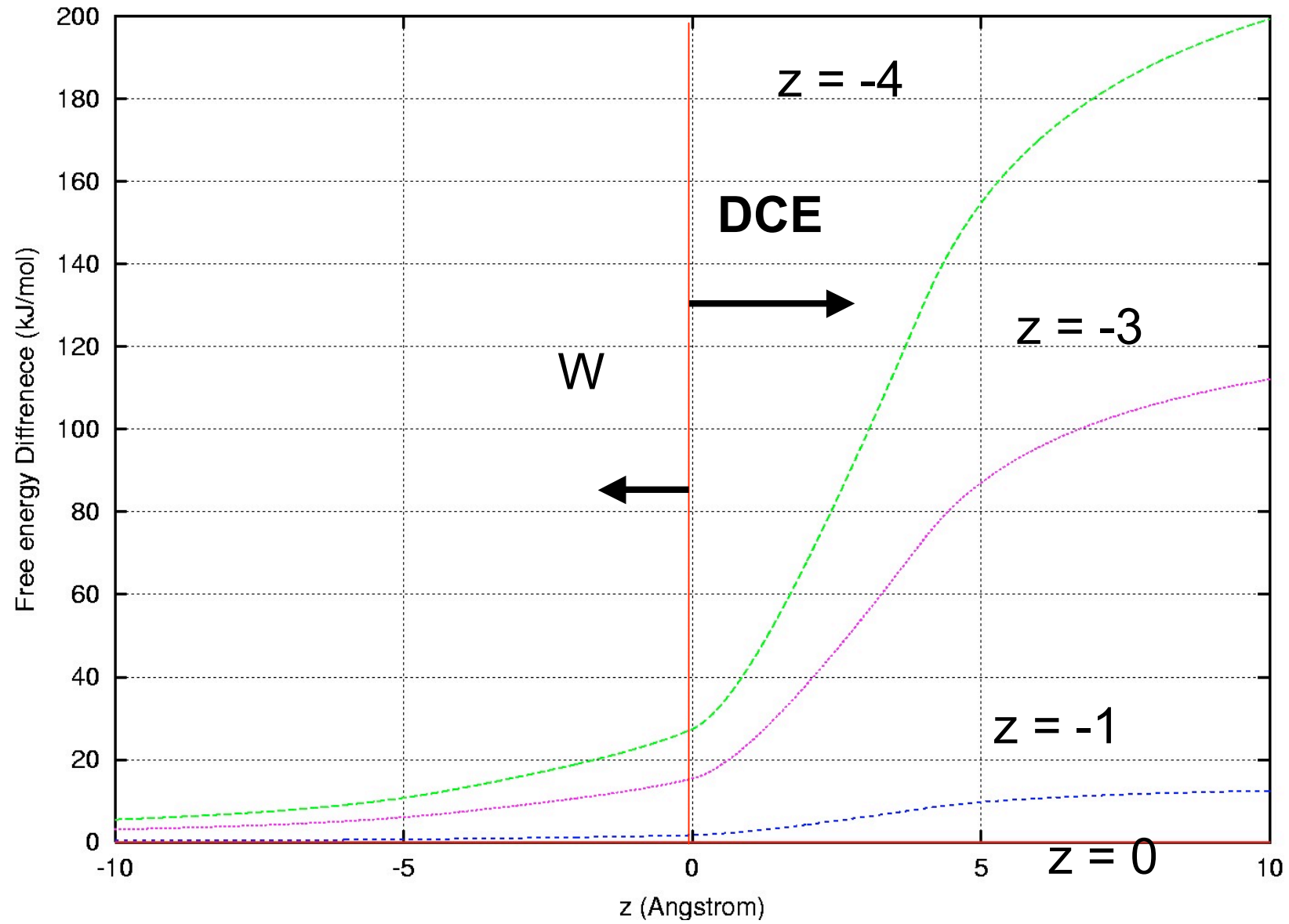
$$R_{AB} = 1.0 \text{ nm}$$



$$R_{AB} = 1.1 \text{ nm}$$



$$R_{AB} = 1.2 \text{ nm}$$



**Big Problem?: All ions prefer W phase!!.**

$$\Delta G^\ddagger = W_R + \frac{(\lambda + \Delta G + W_P - W_R)^2}{4\lambda}$$

**$W_r$  and  $W_p$  can be estimated by Ulstrup and Kharkats Model (Electrokhimiya 1993, 29, 299)**

$$V_r = 2\pi(r_A + r_B)(\delta R)^3, \quad \delta R = \beta^{-1} \simeq 1\text{\AA}, \quad \kappa\nu \simeq 10^{12}\text{cm s}^{-1}$$

$$\lambda = \lambda_{\text{solv}} + \lambda_{\text{mol}}, \quad \lambda_{\text{mol}} = \frac{\lambda_A + \lambda_B}{2}$$

$$\lambda_{\text{mol}} = \frac{39.7(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}) + 10(\text{TCNQ}^{0/\cdot-})}{2} = 25 \text{ (kJ/mol)}$$

$$\Delta G = 7 \text{ (kJ/mol)} \quad \text{at} \quad k_f = k_b$$

# Without the work terms

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda_{\min} + \Delta G)^2}{4\lambda_{\min}} = 22.4 \text{ kJ/mol}$$

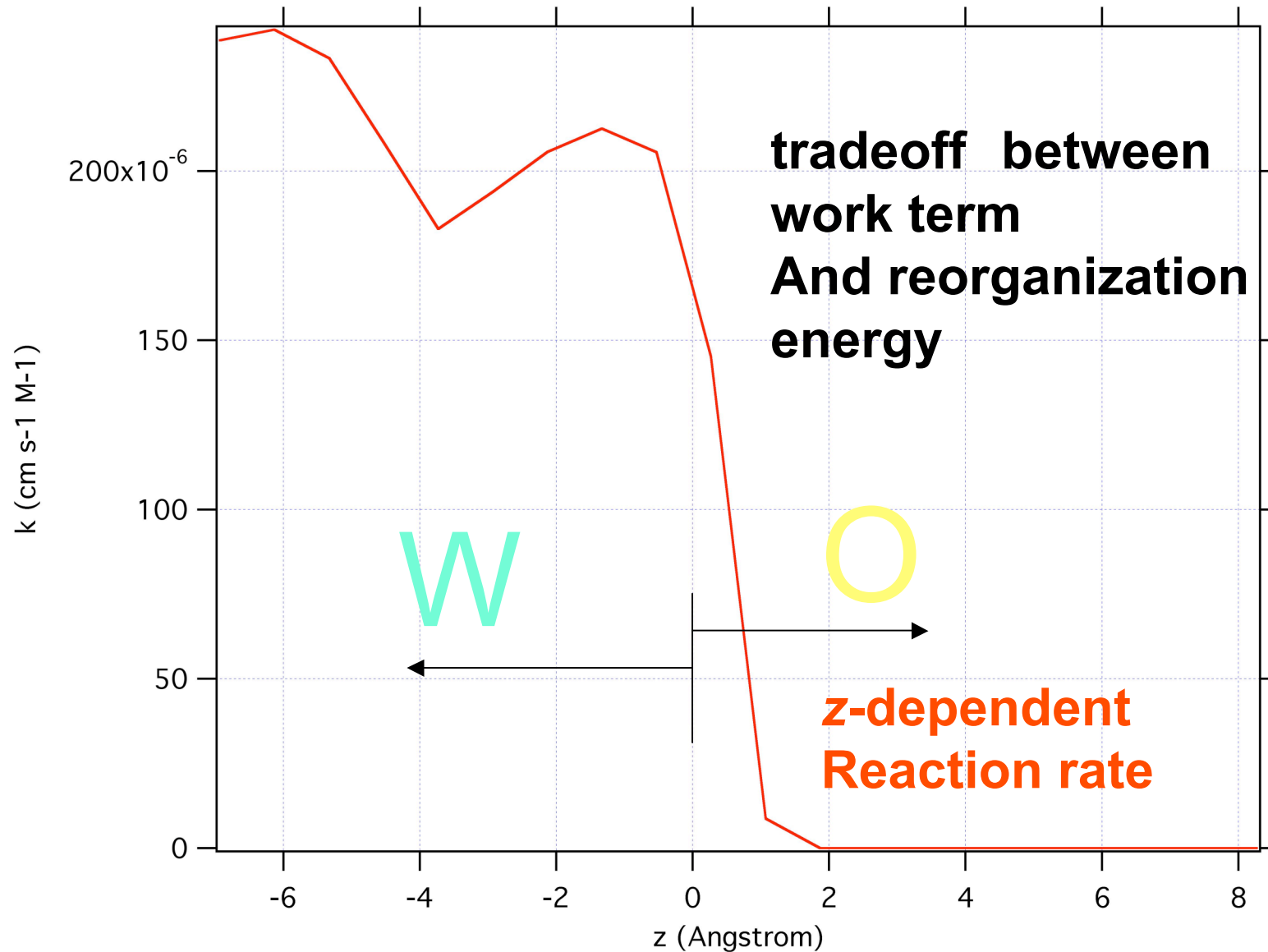
$$k_f = k_b = 0.36 \text{ cm s}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

Using Marcus L|L-ET theory Unwin et al. [9]

used 105 kJ/mol (= 80 + 25 ) for  $\lambda$  and got 0.08 cm s<sup>-1</sup> M<sup>-1</sup>.

# With the work terms

$$\theta=0, r_{AB}=0.8 \text{ nm}$$





## 【参考文献】

- [1] I. Benjamin and Y. I. Kharkats, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 133-138.
- [2] Z. Samec, *J. Electroanal. Chem.* 99 (1979) 197-205.
- [3] Z. Zhang et al. *J. Phys. Chem.* 106 (2002) 6713-6717.
- [4] H. Hotta et al. *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 472-477.
- [5] Z. Ding et al. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6367-6374.
- [6] Y. I. Kharkats, *Electrokhimiya* 12 (1976) 1370-1377.
- [7] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 1050-1055,  
*ibid* 94 (1990) 4152-4155, *ibid* 95 (1991) 2010-1023.
- [8] I. Benjamin, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 6675-6683.
- [9] J. Zhang and P. R. Unwin, *PCCP* 4 (2002) 3820-3827.